

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-357690

(P2000-357690A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/50		C 2 3 C 16/50	5 F 0 4 0
H 0 1 L 29/78		H 0 1 L 29/78	3 0 1 G 5 F 0 5 8
29/786			6 1 7 T 5 F 1 1 0
21/336			6 1 7 V
審査請求 有 請求項の数14 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-167900

(22) 出願日 平成11年6月15日 (1999. 6. 15)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 後藤 真志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 澁谷 宗裕

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

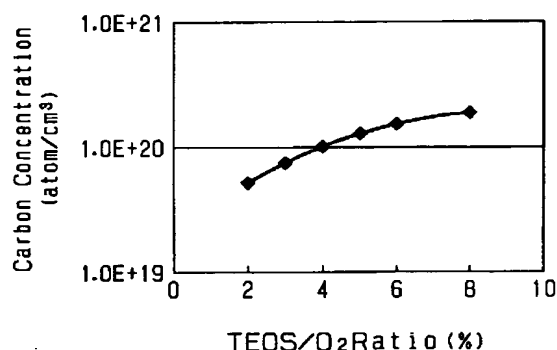
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜、その形成方法およびその絶縁膜を用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 有機シランガスおよび酸化性ガスを原料としたプラズマCVDにおいて、膜中炭素濃度の低い絶縁膜、その形成方法およびそれを用いた信頼性の高い薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明に係わる絶縁膜は有機シランガスおよび酸化性ガスを原料としたプラズマCVD法において、有機シランガス/酸化性ガス比が4%以下もしくは基板温度が400℃以上の条件で形成され、その膜中炭素濃度が 1×10^{20} atoms/cm³以下であることを特徴とする。また、本発明に係わる半導体装置はそのゲート絶縁膜もしくはその一部が有機シランガスおよび酸化性ガスを原料としたプラズマCVD法で形成され、その膜中炭素濃度が 1×10^{20} atoms/cm³以下であることを特徴とする。これにより信頼性の高い半導体装置を形成することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも有機シランガスと酸化性ガスを原料としたプラズマCVD法により形成される絶縁膜であって、その膜中の炭素濃度が 1.0×10^{20} atoms/cm³以下であることを特徴とする絶縁膜。

【請求項2】少なくとも有機シランガスと酸化性ガスを原料としたプラズマCVD法において、プラズマ中の気相反応を制御することによって、形成される絶縁膜の炭素濃度を制御することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項3】プラズマ中の気相反応の制御が、有機シランガスと酸化性ガスの混合比（有機シランガス／酸化性ガス）の制御であることを特徴とした請求項2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項4】有機シランガスと酸化性ガスの混合比（有機シランガス／酸化性ガス）を4%以下とすることを特徴とする請求項3に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項5】少なくとも有機シランガスと酸化性ガスを原料としたプラズマCVD法において、成膜時の基板温度を制御することによって、形成される絶縁膜の炭素濃度を制御することを特徴とした絶縁膜の形成方法。

【請求項6】成膜時の基板温度を400℃以上に設定することを特徴とした請求項5に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項7】基板と該基板上に形成されたトランジスタとを有する半導体装置であって、前記トランジスタのゲート絶縁膜の少なくとも一部に、膜中の炭素濃度が 1.0×10^{20} atoms/cm³以下である絶縁膜が含まれることを特徴とする半導体装置。

【請求項8】基板が透光性基板であることを特徴とする、請求項7に記載の半導体装置。

【請求項9】二酸化シリコン膜からなることを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜。

【請求項10】絶縁膜が二酸化シリコン膜であることを特徴とした請求項2または請求項5に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項11】有機シランガスがテトラエトキシシランであることを特徴とした請求項1に記載の絶縁膜。

【請求項12】有機シランガスがテトラエトキシシランであることを特徴とした請求項2または請求項5に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項13】酸化性ガスが酸素もしくはオゾンであることを特徴とした請求項1に記載の絶縁膜。

【請求項14】酸化性ガスが酸素もしくはオゾンであることを特徴とした請求項2または請求項5に記載の絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は絶縁膜、その形成方法およびその絶縁膜を用いた半導体装置に関し、特にアクティブマトリックス方式の液晶ディスプレイ等に用い

られる薄膜トランジスタおよびそのゲート絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクティブマトリックス方式の液晶ディスプレイは、ガラス基板上にMOS（Metal-Oxide-Semiconductor）型の薄膜トランジスタを多数個形成して成るものであり、薄膜トランジスタの半導体材料としては、非晶質シリコン膜や多結晶シリコン膜が用いられる。非晶質シリコン膜は、その電子移動度が約 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低く、液晶デバイスの高機能化、高集積化には向いていないことから、デバイスの高性能化のために電子移動度の高い多結晶シリコン膜を用いることが多くなっている。

【0003】また、絶縁体材料としては一般的に酸化シリコン膜が用いられるが、熱に弱いガラス基板上では高温処理の必要な熱酸化膜は形成が不可能であり、化学気相成長（CVD）法が用いられる。なお、このCVD法には、熱的に原料ガスを分解する熱CVD法やプラズマで分解するプラズマCVD法などがある。

【0004】熱CVD法の代表例としては、常圧CVD法があげられ、400℃～500℃に加熱された基板上に窒素で希釈されたモノシラン（SiH₄）ガスおよび酸素（O₂）ガスを吹き付け、基板表面で熱分解させることによって酸化シリコン膜を形成する方法である。常圧CVD法は比較的簡便な方法であるが、形成させる酸化シリコン膜は密度が低く、絶縁耐圧は比較的低いため、層間絶縁膜等の絶縁保護膜として用いられることが多い。

【0005】また、プラズマCVD法を用いて酸化シリコン膜を形成するための原料ガスとしては、SiH₄およびN₂Oの混合ガスまたはテトラエトキシシラン（TEOS）に代表される有機シランおよびO₂の混合ガスが用いられている。プラズマCVD法は、これら原料ガスをプラズマ中で分解して基板に酸化シリコン膜を堆積させる方法であり、基板温度は任意に設定することが可能である。またこの方法によって形成される酸化シリコン膜は比較的緻密であり、絶縁耐圧も高いことから薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として用いられている。中でも有機シランは、常温で液体であるから取扱上安全であることに加え、ステップカバレッジの点でも比較的優れており、凹凸段差を有する薄膜トランジスタのゲート絶縁膜の形成材料として有効である。

【0006】しかしながら、例えば化学式Si（OC₂H₅）₄で示されるTEOSを原料とした場合、形成されるSiO₂膜には膜中に多くの炭素が含まれている。このためSiO₂膜中のSi-Si結合に歪みが生じ、デバイス素子としての信頼性、例えば加熱雰囲気でのバイアス印加ストレス（BTストレス）耐性、が低くなるという問題があった。

【0007】この問題を解決する手段としては、特開平2-19111号公報に示されるように、オゾンを基板に

供給してさらに紫外線を照射する装置により有機物除去を行う方法や、特開平5-144803号公報にあるように、成膜後にオゾン雰囲気中で一定時間アニールを行う方法がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、オゾンや紫外線を用いたこれらの方法は、炭素量の低減のために新たな処理装置や処理工程が必要となりコストやスループットに問題があった。

【0009】そこで、本発明は成膜後に処理を行うのではなく、炭素濃度の低い絶縁膜をプラズマCVD法によって直接形成する方法およびそれを用いた信頼性の高い薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の絶縁膜は、反応容器内のプラズマ気相反応および堆積表面反応を制御することにより膜中の炭素濃度が $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【0011】本発明の絶縁膜の形成方法としては、有機シランガスおよび酸化性ガスを原料とし、その混合比を4%以下とすることによってプラズマ中の気相反応を制御すること、または基板温度を 400°C 以上とすることにより成膜表面での反応を制御することを特徴とする。

【0012】本発明における絶縁膜の形成方法では、有機シランガスと酸化性ガスの混合比を制御することによってプラズマ中における CO_x ($x=1\sim 2$) 生成反応を促進し、これらを排気することによって膜中への炭素混入量を減少させる。また、基板温度を制御し 400°C 以上とすることにより、成膜表面における CO_x 、 C_xH_y ($x=1\sim 2$, $y=1\sim 6$) 脱離反応が促進され、膜中の炭素濃度が減少する。

【0013】さらに、本発明の絶縁膜を薄膜トランジスタのゲート絶縁膜またはその一部とすることにより、信頼性に優れた薄膜トランジスタが実現できる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。なお、プラズマCVD装置としては一般的な平行平板型のプラズマCVD装置を用い、有機シランガスとしてはテトラエトキシシラン (TEOS) を酸化性ガスとしては酸素 (O_2) を用いたが、原理が同じであればこれらの装置およびガスに制限されるものではない。

【0015】(実施の形態1) 図1はTEOS流量を 10 sccm で一定とし、 O_2 流量を $140\sim 500 \text{ sccm}$ と変化させた場合の絶縁膜中の炭素濃度を示している。この時の成膜条件としては、圧力 100 Pa 、RF電力 500 W 、基板温度 350°C である。

【0016】なお、炭素濃度は二次イオン質量分析法 (SIMS) により定量分析を行った。

【0017】図1よりTEOS/ O_2 比を小さくするほど膜中炭素濃度が低くなっていることがわかる。これは

TEOS/ O_2 比が小さくなるほどプラズマ中で生成される酸素ラジカル量が増加し、この酸素ラジカルとTEOS分子に含まれる炭素が反応することによって CO_2 の生成量が増加する。この CO_2 は揮発性が高いため、膜中に取り込まれず反応容器外に排気されてしまうため、膜中の炭素濃度が減少するものと考えられる。

【0018】さらに、これらの膜を単結晶シリコン基板上に 100 nm 形成し、さらにこの上にアルミニウム電極を形成することによりMOS素子を作製し、これらのBTストレス耐性を評価した。ストレスとしては 85°C の環境下で、アルミニウム電極に -30 V の電圧を印加した。ストレス印加前後の容量-電圧 (C-V) 特性を調べたところ、BTストレスによってC-V特性は大きく変化し、フラットバンド電圧が負方向にシフトした。この現象はスロートラップとよばれ、絶縁膜の界面における劣化現象として理解されている。このフラットバンド電圧の変化量のTEOS/ O_2 比依存性を図2に示す。この図から、TEOS/ O_2 比が4%以下ではほとんど変化していないが、それ以上ではフラットバンド電圧が大きく変化してしまっている。このため、信頼性の高い絶縁膜を形成するには、TEOS/ O_2 比を4%以下にする必要があることがわかった。また膜中炭素濃度としては $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下で高い信頼性が得られることがわかった。

【0019】なお、酸化性ガスとして酸素もしくはオゾンを用いることにより、酸化性ガスからの不純物混入がないため望ましい。

【0020】(実施の形態2) 本実施の形態においては、TEOS/ O_2 比を5%、圧力 100 Pa 、RF電力 500 W の条件において基板温度を $250^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ まで変化させた。図3は膜中炭素濃度の基板温度依存性である。これより、炭素濃度は基板温度の上昇とともに減少し、 400°C 以上の基板温度で炭素濃度は $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下となることがわかった。したがって、TEOS/ O_2 比が4%以上であっても、基板温度を 400°C 以上とすることにより低炭素濃度の絶縁膜が形成可能である。これは、基板温度の上昇にともない膜成長表面から炭素が C_xH_y または CO_x として脱離し、膜中に取り込まれる量が減少したためであると考えられる。

【0021】図4は比較的炭素濃度の高い条件 (基板温度 250°C 、TEOS/ O_2 比5%) で形成した膜に対し昇温脱離分光法 (TDS) による分析を行った結果である。質量28 (CO または C_2H_4) の信号強度は 200°C 程度から増加しはじめ、 320°C でピークをもち、 400°C では減少している。ここからも 400°C 以上であれば、膜中の炭素はほとんど脱離することが証明される。

【0022】なお、基板温度は 600°C 以下とすることによりガラス等の安価な基板の使用が可能となり望まし

い。

【0023】また、酸化性ガスとして酸素もしくはオゾンを用いることにより、酸化性ガスからの不純物混入がないため望ましい。

【0024】（実施の形態3）実施の形態3では、本発明の絶縁膜をゲート絶縁膜として備えた半導体装置の一例として、液晶ディスプレイの薄膜トランジスタについて説明する。図5は、本実施の形態における薄膜トランジスタの断面図である。

【0025】この薄膜トランジスタの構造は、従来周知のトップゲート型の構造であり、ガラス基板1上にパッファ層2を備え、島状にパターニングされた半導体層3をゲート絶縁膜4で被い、ゲート電極5および半導体層3のコンタクト領域に接続されたソース・ドレイン電極6を形成している。そして本実施の形態では、ゲート絶縁膜4として本発明の絶縁膜を用いている。ゲート絶縁膜の形成条件としては、基板温度を450℃とし、TEOS/O₂比を4%、圧力100Pa、RF電力500Wの条件で行った。SIMS分析の結果では、この絶縁膜の炭素濃度は 3×10^{19} atoms/cm³であった。また、この薄膜トランジスタの信頼性の評価を行ったところ、10分間のBTストレス（85℃、-30V）印加前後において、その薄膜トランジスタのしきい値電圧のシフト量は0.1以下であった。これは従来の薄膜トランジスタのシフト量に比べ、数倍小さな値である。

【0026】なお、本実施の形態ではゲート絶縁膜全体を本発明の絶縁膜としたが、ゲート絶縁膜の一部としても同様の効果が得られている。例えば、ゲート絶縁膜として、基板温度350℃、TEOS/O₂比を2%、圧力100Pa、RF電力500Wの条件で本発明の絶縁膜を10nm形成し、続けてTEOS/O₂比を5%として絶縁膜を900nm堆積させる。ゲート絶縁膜の信

頼性としては、その界面付近の特性が非常に重要であるため、界面付近に本発明の絶縁膜を形成し、その他の部分は成膜速度の速い条件でゲート絶縁膜を形成することにより、スループットを低下させることなく信頼性の高いゲート絶縁膜が形成でき、望ましい。

【0027】

【発明の効果】以上のように本発明の絶縁膜の形成方法により、有機シランガスを用いても炭素濃度の低い絶縁膜が形成可能であるため、信頼性の高い絶縁膜が得られる。

【0028】そして、この絶縁膜を薄膜トランジスタなどの半導体装置におけるゲート絶縁膜として用いることにより、信頼性の高い半導体装置が製造される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1におけるTEOS/O₂混合比と膜中炭素濃度との関係を示すグラフ

【図2】本発明の実施の形態1におけるTEOS/O₂混合比とBTストレスによるフラットバンド電圧のシフト量との関係を示すグラフ

【図3】本発明の実施の形態2における基板温度と膜中炭素濃度との関係を示すグラフ

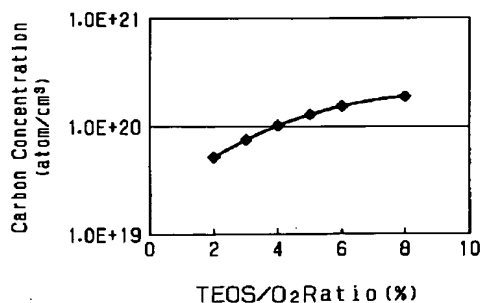
【図4】従来の絶縁膜について、その脱ガス量をTDS分析した結果を示すグラフ

【図5】本発明の実施の形態3における薄膜トランジスタの断面図

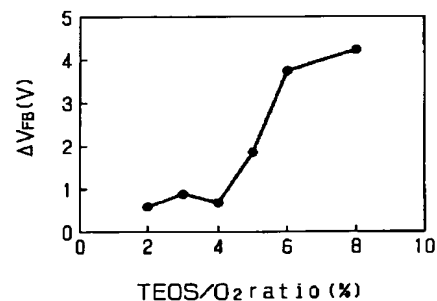
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 パッファ層
- 3 半導体層
- 4 ゲート絶縁膜
- 5 ゲート電極
- 6 ソース・ドレイン電極

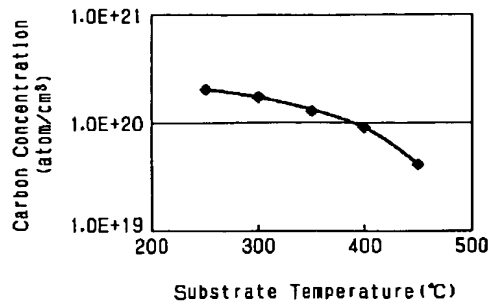
【図1】



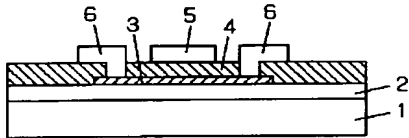
【図2】



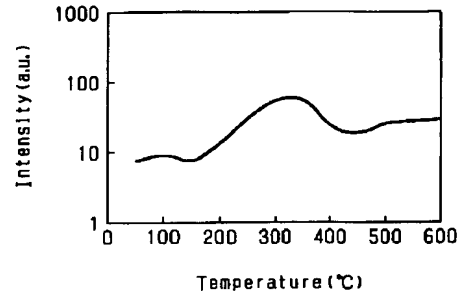
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 西谷 幹彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA09 AA14 BA27 BA44
CA01 CA06 FA01 JA06 JA10
KA41 LA02 LA15 LA18
5F040 DA00 EA00 EB12
5F058 BA01 BA20 BB04 BB07 BF07
BF23 BF25 BF29 BJ01 BJ10
5F110 AA30 BB01 CC01 DD02 FF01
FF30

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application: 2000-357690
(P2000-357690A)

(43) Date of Publication of Application: December 26, Heisei
12 (2000.12.26)

(51) Int. Cl.⁷ Identification Mark

H01L 21/316

C23C 16/50

H01L 29/78

29/786

21/336

F1 Theme Code (reference)

H01L 21/316 X 4K030

C23C 16/50 5F040

H01L 29/78 301G 5F058

617T 5F110

617V

Request for Examination: Made

Number of Claims: 14 OL (5 pages in total)

(21) Application Number: Hei 11-167900

(22) Application Date: June 15, Heisei 11 (1999.6.15)

(71) Applicant: 000005821

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1006, Oaza-Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

(72) Inventor: Masashi GOTO

c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1006, Oaza-Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

(72) Inventor: Munenori SHIBUYA

c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1006, Oaza-Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

(74) Agent: 100097445

Patent Attorney Fumio IWAHASHI (Others: 2)

Continued to the last page

(54) [Title of the Invention] INSULATING FILM, PRODUCTION METHOD
THEREFOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING INSULATING FILM

(57) [Abstract]

[Problem]

To provide an insulating film having a low carbon concentration in the film in a plasma CVD using an organic silane gas and an oxidative gas as raw materials, a method for producing the same and a thin film transistor of high reliability using the insulating film.

[Means for Resolution]

The insulating film according to the present invention is formed, in a plasma CVD method using an organic silane gas and an oxidative gas as raw materials, under the condition that a ratio of the organic silane gas/the oxidative gas is 4% or less or a substrate temperature is 400°C or more and is

characterized in that a carbon concentration in the film is 1×10^{20} atoms/cm³ or less. Further, in the semiconductor device according to the present invention, a gate insulating film thereof or a portion of the film is formed by the plasma CVD method using the organic silane gas and the oxidative gas as raw materials and is characterized in that the carbon concentration in the film is 1×10^{20} atoms/cm³ or less. Under these circumstances, the semiconductor device having high reliability can be formed.

[Claims]

[Claim 1]

An insulating film, which is formed by a plasma CVD method using at least an organic silane gas and an oxidative gas as raw materials, being characterized in that a carbon concentration in the film is 10^{20} atoms/cm³ or less.

[Claim2]

A method for producing an insulating film, being characterized in that, in a plasma CVD method using at least an organic silane gas and an oxidative gas as raw materials, a carbon concentration of the insulating film to be formed is controlled by controlling a vapor phase reaction in the plasma.

[Claim 3]

The method for producing the insulating film according to Claim 2, being characterized in that such control of the

vapor phase reaction in the plasma is a control of a mixing ratio (organic silane gas/oxidative gas) of the organic silane gas to the oxidative gas.

[Claim 4]

The method for producing the insulating film according to Claim 3, being characterized in that the mixing ratio (organic silane gas/oxidative gas) of the organic silane gas to the oxidative gas is 4% or less.

[Claim 5]

A method for producing an insulating film, being characterized in that, in a plasma CVD method using at least an organic silane gas and an oxidative gas as raw materials, a carbon concentration of the insulating film to be formed is controlled by controlling a substrate temperature at the time of forming the film.

[Claim 6]

The method for forming the insulating film according to Claim 5, being characterized in that the substrate temperature at the time of forming the film is set at 400°C or more.

[Claim 7]

A semiconductor device, comprising:

a substrate; and

a transistor formed on the substrate,

being characterized in that an insulating film having an in-film carbon concentration of 10^{20} atoms/cm³ or less is

contained in at least a portion of a gate insulating film of the transistor.

[Claim 8]

The semiconductor device according to Claim 7, being characterized in that the substrate is a translucent substrate.

[Claim 9]

The insulating film according to Claim 1, being characterized by comprising a silicon dioxide film.

[Claim 10]

The method for forming the insulating film according to Claim 2 or 5, being characterized in that the insulating film is a silicon dioxide film.

[Claim 11]

The insulating film according to Claim 1, being characterized in that the organic silane gas is tetraethoxy silane.

[Claim 12]

The method for producing the insulating film according to Claim 2 or 5, being characterized in that the organic silane gas is tetraethoxy silane.

[Claim 13]

The insulating film according to Claim 1, being characterized in that the oxidative gas is oxygen or ozone.

[Claim 14]

The method for producing the insulating film according

to Claim 2 or 5, being characterized in that the oxidative gas is oxygen or ozone.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to an insulating film, a method for producing the same and a semiconductor device using the insulating film and, more specifically, to methods for producing a thin film transistor to be used in a liquid crystal display device or the like of an active matrix type and a gate insulating film thereof.

[0002]

[Prior Art]

In a liquid crystal display of an active matrix type, a multitude of thin film transistors of MOS (metal-oxide-semiconductor) type are formed on a glass substrate and, as a semiconductor material for the thin film transistors, an amorphous silicon film or a polycrystalline silicon film is used. In the amorphous silicon film, an electron mobility thereof is as low as about 1 cm/Vs and is not appropriate for realizing a higher function and a higher integration of a liquid crystal device and, therefore, the polycrystalline silicon film having a high electron mobility has been used in many cases for realizing the higher function of the above.

[0003]

As for an insulating material, although a silicon oxide film is ordinarily used, a thermally oxidized film which requires a high temperature treatment can not be formed on a glass substrate which is vulnerable to heat and a chemical vapor deposition (CVD) method is used. Examples of such CVD methods include a thermal CVD method which thermally decomposes a raw material gas, and a plasma CVD method which decomposes the gas by using plasma.

[0004]

As for a representative example of the thermal CVD, a normal-pressure CVD method is mentioned. It is a method in which a monosilane (SiH_4) gas diluted with nitrogen and an oxygen (O_2) gas are blown on a substrate which has previously been heated at from 400°C to 500°C and, then, subjected to a thermal decomposition on a surface of the substrate to form a silicon oxide film. The normal-pressure CVD method is a relatively convenient method and, since the silicon oxide film to be formed has a low density and a relatively low pressure resistance of insulation, it is in many cases used as an insulating protective film for an interlayer insulating film or the like.

[0005]

As for a raw material gas for forming a silicon oxide film by using the plasma CVD method, a mixed gas of SiH_4 and N_2O or a mixed gas of an organic silane represented by tetraethoxy

silane (TEOS) and O_2 is used. The plasma CVD method is a method which decomposes these raw material gas in plasma to deposit a silicon oxide film on the substrate and can arbitrarily set a substrate temperature. The silicon oxide film formed by this method is relatively dense and has a high pressure resistance of insulation and is, accordingly, used as a gate insulating film of the thin film transistor. Among others, since the organic silane is in liquid form at a normal temperature, it is safe in handling. Further, since it is relatively superior on the point of step coverage, it is effective as a forming material of the gate insulating film of the thin film transistor which has a convex-concave step.

[0006]

However, when, for example, TEOS represented by the formula: $Si(OC_2H_5)_4$ is allowed be a raw material, a large amount of carbon is contained within a film of an SiO_2 film to be formed. For this account, a strain is generated in an Si-Si bond in the SiO_2 film, to thereby cause a problem in that a bias impression stress (BT stress) resistance in an atmosphere of heating comes to be reduced.

[0007]

In order to solve this problem, there is a method, as described in JP-A-2-1911, which removes an organic material by using an apparatus in which ozone is supplied on a substrate and, then, an ultraviolet ray is irradiated thereon, or another

method, as described in JP-A-5-144803, in which, after a film is formed, an annealing treatment is performed thereon for a given period of time in an atmosphere of ozone.

[0008]

[Problems that the Invention is to Solve]

However, these methods which use ozone or the ultraviolet ray necessitate a new treatment apparatus or processing step for the purpose of reducing the amount of carbon, to thereby cause a problem of cost or throughput.

[0009]

Then, the present invention has an object of providing a method which does not perform processing after film forming is performed but directly forms a insulating film having a low carbon concentration by using a plasma CVD method and a thin film transistor having a high reliability to be produced by using the method.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

An insulating film according to the present invention is characterized in that a carbon concentration in the film is allowed to be 1×10^{20} atoms/cm³ or less by controlling a plasma vapor phase reaction and a deposition surface reaction in a reaction vessel.

[0011]

A method for producing an insulating film according to

the present invention is characterized in that a vapor reaction in plasma is controlled by allowing an organic silane gas and an oxidative gas to be raw materials and a mixing ratio thereof to be 4% or less, or a reaction on a surface of a formed film is controlled by allowing a substrate temperature to be 400°C or more.

[0012]

In the method for producing the insulating film according to the present invention, a reaction for generating CO_x ($x=1$ to 2) in the plasma is promoted by controlling the mixing ratio of the organic silane gas and the oxidative gas and then, by discharging the thus-generated CO_x , an amount of carbon mixed in the film is reduced. Further, by controlling the substrate temperature to be 400°C or more, a reaction of separating CO_x , or C_xH_y ($x=1$ to 2; $y=1$ to 6) on the surface of the formed-film is promoted, to thereby reduce the carbon concentration in the film.

[0013]

Still further, a thin film transistor excellent in reliability can be realized by allowing the insulating film according to the present invention to be a gate insulating film of the thin film transistor or a portion thereof.

[0014]

[Mode for Carrying Out the Invention]

Hereinafter, embodiments according to the present invention will be described. As for a plasma CVD device, an ordinary parallel planar plasma CVD device was used, and tetraethoxy silane (TEOS) and oxygen (O_2) were used as an organic silane gas and an oxidative gas, respectively. However, the present invention is not limited to this device and these gases so long as a same theory can be held.

[0015]

(Example 1)

FIG. 1 shows a carbon concentration in an insulating film in a case in which a TEOS flow rate is set to be constant at 10 sccm; and an O_2 flow rate is changed between 140 sccm and 500 sccm. At this time the film was formed under the condition that pressure was 100 Pa; RF power was 500 W; and a substrate temperature was 350°C.

[0016]

As for the carbon concentration, a quantitative analysis was performed by using a secondary ion mass spectrometry (SIMS).

[0017]

It is found from FIG. 1 that, as the ratio of TEOS/ O_2 comes to be smaller, the carbon concentration in the film comes to be lower. This is because, as the ratio of TEOS/ O_2 comes to be smaller, an amount of oxygen radical to be generated in the plasma is increased and, then, the oxygen radical and carbon contained in a TEOS molecule are allowed to react with each

other, to thereby increase an amount of CO_2 to be generated. It is considered that, since CO_2 thus generated is high in volatility, it is discharged outside the reaction vessel without being taken in the film to reduce the carbon concentration in the film.

[0018]

Further, these films are formed in a thickness of 100 nm on a monocrystalline silicon substrate and, then, on top of them, an MOS device is produced by forming an aluminum electrode and, thereafter, BT stress resistance thereof was evaluated. As for the stress, in an atmosphere of 85°C , a voltage of -30 V was applied on the aluminum electrode. When a capacity-voltage (C-V) property before and after application of the stress was checked, the C-V property was changed depending on the BT stress to a great extent and, then, the flat band voltage was shifted to a negative direction. Such phenomenon as described above is referred to as a slow trap which is construed as a deterioration phenomenon at an interface of the insulating film. TEOS/ O_2 ratio dependence of changed amounts of the flat band voltage is shown in FIG. 2. It is found from FIG. 2 that, when the TEOS/ O_2 ratio is 4% or less, the voltage is hardly changed, whereas, when the TEOS/ O_2 ratio is more than 4%, the flat band voltage was changed to a great extent. For this account, it was found that, in order to form an insulating film of high reliability, it is necessary to set the TEOS/ O_2 ratio to be

4% or less. It was also found that, when the carbon concentration in the film is 1×10^{20} atoms/cm³ or less, a high reliability can be obtained.

[0019]

Further, it is desirable that a mixing of any of impurities from an oxidative gas can be prevented by using oxygen or ozone as the oxidative gas.

[0020]

(Example 2)

In an embodiment according to the present invention, a substrate temperature was changed between 250°C and 450°C under the condition that a TEOS/O₂ ratio was 5%; pressure was 100 Pa; and RF power was 500 W. FIG. 3 shows a substrate temperature dependence of the carbon concentration in the film. It was found from FIG. 3 that, as the substrate temperature comes to be higher, the carbon concentration comes to be lower and, then, when the substrate temperature comes to be 400°C or more, the carbon concentration comes to be 1×10^{20} atoms/cm³ or less. Therefore, even when the TEOS/O₂ ratio is 4% or more, it is possible to form the insulating film having a low carbon concentration by allowing the substrate temperature to be 400°C or more. It is considered that this phenomenon is generated because, as the substrate temperature comes to be higher, carbon is removed from a surface of a growing film as C_xH_y or CO_x and, then, the amount of carbon to be taken in the film is reduced.

[0021]

FIG. 4 shows a result of analysis of a film formed in a condition of a relatively high carbon concentration (substrate temperature: 250°C; TEOS/O₂ ratio: 5%) by using a temperature-programmed desorption spectroscopy (TDS). A signal intensity of mass 28 (CO or C₂H₄) starts to increase at 200°C, reaches a peak at 320°C and decreases at 400°C. It is proved that, when it is 400°C or more, carbon in the film is almost desorbed.

[0022]

Further, by allowing the substrate temperature to be 600°C or less, the substrate low in cost such as a glass substrate comes to be usable; such feature as described above is desirable.

[0023]

Still further, it is desirable that a mixing of any of impurities from an oxidative gas can be prevented by using oxygen or ozone as the oxidative gas.

[0024]

(Example 3)

Now, in Example 3 as an example of a semiconductor device provided with the insulating film according to the present invention as a gate insulating film, a thin film transistor of a liquid crystal display is described in detail. FIG. 5 is a cross-sectional view of a thin film transistor in the present embodiment according to the invention.

[0025]

A structure of this thin film transistor is a structure of a well-known top-gate type, in which a buffer layer 2 is provided on a glass substrate 1, a semiconductor layer 3 subjected to patterning in an island shape is covered with a gate insulating film 4 and, then, a source-drain electrode 6 connected to a contact region containing the gate electrode 5 and the semiconductor layer 3 is formed. Then, in the present embodiment, the insulating film according to the present invention is used as the gate insulating film 4. At this time, the gate film was formed under the condition that a substrate temperature was 450°C; a TEOS/O₂ ratio was 4%; pressure was 100 Pa; and RF power was 500 W. As a result of SIMS analysis, the carbon concentration of this insulating film was 3×10^{19} atoms/cm³. When reliability of this thin film transistor was evaluated, before and after BT stress (85°C; -30V) was applied for 10 minutes, a shifted amount of a threshold voltage of the thin film transistor was 0.1 or less. This value was as small as one several tenths of the shifted amount of the conventional thin film transistor.

[0026]

Further, in the present embodiment, an entire gate insulating film was allowed to be the insulating film according to the present invention; however, even when a portion thereof was allowed to be the insulating film according to the present

invention, similar effect to the above can be obtained. For example, as the gate insulating film, the insulating film according to the present invention is formed in a thickness of 10 nm under the condition that a substrate temperature was 350°C; a TEOS/O₂ ratio was 2%; pressure was 100 Pa; and RF power was 500 W and, subsequently, an insulating film was laminated thereon in a thickness of 900 nm under the condition that a TEOS/O₂ ratio was 5%. As for reliability of the gate insulating film, since characteristics thereof in the vicinity of an interface is extremely important, the insulating film according to the present invention is formed in the vicinity thereof and the gate insulating film is formed in other portions under the condition of a fast film-forming speed and, then, the gate insulating film having a high reliability can be produced without reducing the throughput; such feature as described above is desirable.

[0027]

[Advantage of the Invention]

As has been described above, since an insulating film having a low carbon concentration can be formed even with an organic silane by adopting a method for forming the insulating film according to the present invention, the insulating film having a high reliability can be obtained.

[0028]

Moreover, by using this insulating film as a gate

insulating film in a semiconductor device such as a thin film transistor, the semiconductor device having a high reliability can be produced.

[Brief Description of the Drawing]

[FIG. 1] It is a graph showing a relation between a mixing ratio of TEOS/O₂ and a carbon concentration in a film in Example 1 according to the present invention.

[FIG. 2] It is a graph showing a relation between a mixing ratio of TEOS/O₂ and a shift amount of a flat band voltage by a BT stress in Example 1 according to the present invention.

[FIG. 3] It is a graph showing a relation between a substrate temperature and a carbon concentration in the film in Example 2 according to the present invention.

[FIG. 4] It is a graph showing a result of TDS analysis of an amount of a removed gas in regard to a conventional insulating film.

[FIG. 5] It is a cross-sectional view of a thin film transistor in Example 3 according to the invention.

[Description of Reference Numerals and Signs]

- 1 glass substrate
- 2 buffer layer
- 3 semiconductor layer
- 4 gate insulating film

- 5 gate electrode
- 6 source-drain electrode

Continued from the front page

(72) Inventor: Mikihiko NISHITANI

c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1006, Oaza-Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

F term (reference)

4K030 AA06 AA09 AA14 BA27 BA44

CA01 CA06 FA01 JA06 JA10

KA41 LA02 LA15 LA18

5F040 DA00 EA00 EB12

5F058 BA01 BA20 BB04 BB07 BF07

BF23 BF25 BF29 BJ01 BJ10

5F110 AA30 BB01 CC01 DD02 FF01

FF30